

PRODUCTION OF PENTAFLUOROETHANE

Patent Number: JP8003082
Publication date: 1996-01-09
Inventor(s): KONO SEI; others: 01
Applicant(s): DAIKIN IND LTD
Requested Patent: JP8003082
Application: JP19940193066
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C19/08; C07C17/386
EC Classification:
Equivalents: JP2827912B2

Abstract

PURPOSE: To efficiently separate pentafluoroethane (HFC-125) from a mixture of HFC-125 and chloropentafluoroethane (CFC-115).

CONSTITUTION: HFC-125 is produced in high concentration by the extractive distillation of a mixture 2 containing HFC-125 and CFC-115. The extractive distillation is carried out by using methanol, ethanol, butanol, propyl alcohol, pentafluoropropanol, tetrafluoropropanol or acetone as the extractant 3 to obtain CFC-115 as the distillate 4 and a mixture of HFC-125 and the extractant as the bottom product 5, separating the extractant 3 from HFC-125 in the mixture by distillation and reusing the separated extractant 3 for the extractive distillation.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3082

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl.⁶

C 07 C 19/08
17/386

識別記号

Z A B

庁内整理番号

9546-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-193066

(22)出願日 平成6年(1994)8月17日

(31)優先権主張番号 特願平6-81397

(32)優先日 平6(1994)4月20日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 河野 聖

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 柴沼 俊

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

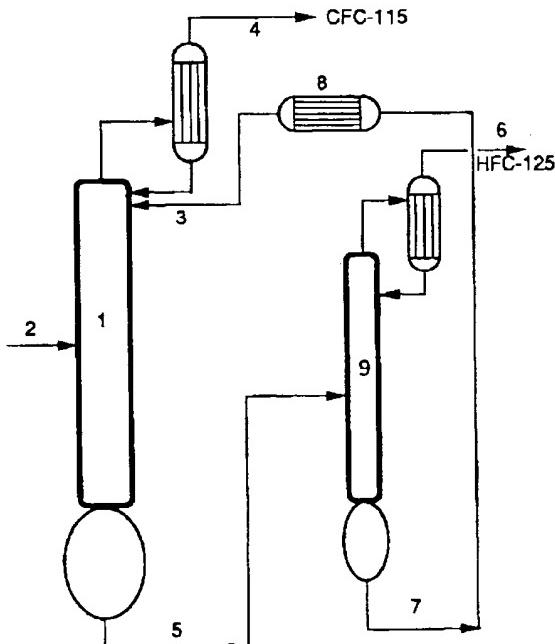
(74)代理人 弁理士 青山 葵 (外1名)

(54)【発明の名称】 ベンタフルオロエタンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 ベンタフルオロエタン(HFC-125)およびクロロベンタフルオロエタン(CFC-115)の混合物からHFC-125を効率的に分離する方法を提供する。

【構成】 HFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物を抽出蒸留して高濃度のHFC-125を生成するに際して、メタノール、エタノール、ブタノール、プロピルアルコール、ベンタフルオロプロパンオール、テトラフルオロプロパンオールまたはアセトンを抽出剤として使用し、留出物としてCFC-115を得、缶出物としてHFC-125と抽出剤との混合物を得、この混合物から蒸留により抽出剤をHFC-125から分離して、この抽出剤を抽出蒸留において再使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともペンタフルオロエタンおよびクロロペンタフルオロエタンを含んで成る混合物を抽出蒸留する工程により実質的にクロロペンタフルオロエタンを含まないペンタフルオロエタンを得る、ペンタフルオロエタンの製造方法において、

該混合物を抽出蒸留工程に供給すること、

炭素数1～4のアルコール類、炭素数3～7のケトン類、炭素数2～6のエーテル類および二トロメタンから選択される少なくとも1種の化合物または炭素数3～8の炭化水素、トリクロロエチレンおよび四塩化炭素から選択される少なくとも1種の化合物を抽出剤として抽出蒸留工程に供給すること、ならびに抽出蒸留工程の缶出物としてペンタフルオロエタンおよび抽出剤を主成分として含んで成る混合物を得るか、または抽出蒸留工程の留出物としてペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物を得ることを特徴とする分離工程を有するペンタフルオロエタンの製造方法。

【請求項2】 該混合物および抽出剤を混合した後に、これを抽出蒸留工程に供給する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 抽出蒸留工程に使用する抽出剤(S)の混合物に含まれるペンタフルオロエタンおよびクロロペンタフルオロエタン(F)に対する重量基準の割合(S/F)は0.1～1.0である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 缶出物として得られる抽出剤およびペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物を蒸留することにより、ペンタフルオロエタンを分離し、それにより抽出剤を主成分として含んで成る混合物を回収し、回収された混合物を抽出蒸留に再使用することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 抽出蒸留工程の留出物としてペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物を得ると共に、缶出物として抽出剤およびクロロペンタフルオロエタンならびに場合によりペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物を得、この混合物を蒸留することにより、クロロペンタフルオロエタンおよび場合によりペンタフルオロエタンを分離し、それにより抽出剤を主成分として含んで成る混合物を回収し、回収された混合物を抽出蒸留に再使用することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 抽出剤は、ペンタフルオロエタンとクロロペンタフルオロエタンの比揮発度(α)を1以下にする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 抽出剤は、メタノールである請求項1～4ならびに請求項6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 抽出剤は、アセトンである請求項1～4ならびに請求項6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】 抽出剤は、シクロベンタンである請求項 50

1～3ならびに請求項5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】 抽出剤は、ジエチルエーテルである請求項1～4ならびに請求項6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】 抽出剤は、二トロメタンである請求項1～4ならびに請求項6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】 抽出剤は、ノルマルオクタンである請求項1～3ならびに請求項5のいずれかに記載の製造方法。

10 【請求項13】 抽出剤は、石油ベンジンである請求項1～3ならびに請求項5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項14】 抽出剤は、石油エーテルである請求項1～3ならびに請求項5のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくともペンタフルオロエタン(以下、HFC-125とも呼ぶ)およびクロロペンタフルオロエタン(以下、CFC-115とも呼ぶ)を含んで成る混合物、例えばテトラクロロエチレンのフッ素化によるペンタフルオロエタンの製造プロセスの反応生成物から、特定の化合物を抽出剤(溶剤)として用いる抽出蒸留法によりペンタフルオロエタンを分離する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 HFC-125は、塩素を含まない代替フロン化合物として有用な化合物であり、冷媒、発泡剤、噴射剤等として使用されている。このHFC-125の製造方法としては、テトラクロロエチレンをフッ素化する方法が採用されている。この製造方法において、ジクロロテトラフルオロエタン、ジクロロトリフルオロエタン、ヘキサフルオロエタン、CFC-115等が副生成物として生成する。

【0003】 これらの副生成物の内、CFC-115の沸点は、-38.7℃であり、目的生成物であるHFC-125の沸点である-48.5℃に相当近く、また、この2種類の化合物の比揮発度が1に近く、特に、HFC-125が95モル%以上(CFC-115が5モル%以下)を含む混合物の場合では、比揮発度が約1.04となる。従って、このような混合物を通常のように蒸留処理することにより、高濃度のHFC-125を分離しようとする場合、多くの段数を有する蒸留装置が必要となり、一般的には分離は非常に困難である。

【0004】 本明細書において、比揮発度(α)とは、少なくとも着目成分Aおよび着目成分B(成分Aの沸点<成分Bの沸点)を含んで成る溶液が気液平衡状態にある場合において、液相の低沸点成分Aのモル分率をx_Aとし、高沸点成分Bのモル分率をx_Bとし、その液相と平衡状態にある場合の気相の低沸点成分Aのモル分率をy_Aとし、高沸点成分Bのモル分率をy_Bとした場合、

$$\alpha = (y_A/x_A) / (y_B/x_B)$$

と定義される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように比揮発度が1に近い系の混合物から一方の成分を分離する方法として、抽出蒸留法が採用されている。HFC-125とCFC-115の混合物を分離するための抽出蒸留法についても、例えば米国特許第5,087,329号には、炭素数1~4のフルオロカーボンを抽出剤として使用する抽出蒸留方法が開示されている。

【0006】しかしながら、米国特許第5,087,329号に開示されている方法では、その実施例1に記載の数値に基づいて計算した場合、HFC-125とCFC-115の比揮発度は約1.2程度であり、そのため、例えばHFC-125/CFC-115=7/9.3(モル%/モル%)の混合物からHFC-125/CFC-115=99.7/0.3(モル%/モル%)までHFC-125の濃度を蒸留により高めるには、約40段の理論段数を必要とする。尚、この理論段数の算出には、前述の方法を用いた。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、発明者らは、抽出蒸留法によりHFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物からHFC-125を更に効率良く分離する方法について観察検討した結果、少なくともHFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物から抽出蒸留するに際して、炭素数1~4のアルコール類、炭素数3~7のケトン類、炭素数2~6のエーテル類およびニトロメタンから選択される少なくとも1種の化合物、または炭素数3~8の炭化水素、トリクロロエチレンおよび四塩化炭素から選択される少なくとも1種の化合物を抽出剤(または溶剤)として(従って、化合物単独で、または混合物として)使用することにより効率良く、例えば、非常に少ない理論段数の蒸留塔を用いて、HFC-125を分離できることを見だした。

【0008】従って、本発明は、少なくともHFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物を抽出蒸留して、相対的にCFC-115の濃度が低下したHFC-125、好ましくは実質的にCFC-115を含まない高濃度のHFC-125を得るに際して、炭素数1~4のアルコール類、炭素数3~7のケトン類、炭素数2~6のエーテル類およびニトロメタンから選択される少なくとも1種の化合物、または炭素数3~8の炭化水素、トリクロロエチレンおよび四塩化炭素から選択される少なくとも1種の化合物を抽出剤として使用することを特徴とする、該混合物からHFC-125を分離する方法を提供する。

【0009】即ち、本発明は、少なくともペンタフルオロエタンおよびクロロペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物を抽出蒸留して実質的にクロロペントフルオロエタンを含まないペンタフルオロエタンを

主成分として含んで成る混合物を得る、ペンタフルオロエタンを混合物から分離することにより、ペンタフルオロエタンを製造する方法において、炭素数1~4のアルコール類、炭素数3~7のケトン類、炭素数2~6のエーテル類およびニトロメタンから選択される少なくとも1種の化合物、または炭素数3~8の炭化水素、トリクロロエチレンおよび四塩化炭素から選択される少くとも1種の化合物を抽出剤として使用し、炭素数1~4のアルコール類、炭素数3~7のケトン類、炭素数2~6のエーテル類およびニトロメタンから選択される少くとも1種の化合物を抽出剤として使用する場合は、缶出物としてペンタフルオロエタンと抽出剤を主成分として含んで成る混合物を得、あるいは炭素数3~8の炭化水素、トリクロロエチレンおよび四塩化炭素から選択される少くとも1種の化合物を抽出剤として使用する場合は、留出物としてペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物を得ることを特徴とする分離方法を提供する。

【0010】本明細書において、「主成分」なる用語は、その成分以外の成分の量が相対的に少ないと意味する。具体的には「主成分」の量は50%以上であれば十分であり、具体的には、60%以上、例えば80%以上である。また、本明細書において、「実質的に」なる用語は、ペンタフルオロエタンが主成分の混合物、例えばペンタフルオロエタンの濃度が90重量%以上の混合物、好ましくは99.7重量%以上の混合物、より好ましくは99.99重量%以上の混合物を最終的に得ることを意味する。

【0011】本発明の方法において、炭素数1~4のアルコール類、炭素3~7のケトン類、炭素2~6のエーテル類およびニトロメタンから選択される少くとも1種の化合物を抽出剤として使用する場合は、上述のように缶出物としてペンタフルオロエタンと抽出剤を主成分として含んで成る混合物、好ましくはクロロペンタフルオロエタンの濃度が0.1重量%以下、より好ましくは0.01重量%以下の混合物を得る。この場合、缶出物中のクロロペンタフルオロエタンのペンタフルオロエタンに対する割合が、元の混合物における割合よりも減少していれば、好ましくは1/10以下に減少していれば、より好ましくは1/100以下に減少していれば、抽出蒸留工程からの留出物の組成は特に限定されず、留出物は、クロロペンタフルオロエタンを主成分として含んで成っても、ペンタフルオロエタンを主成分として含んで成っても、あるいはクロロペンタフルオロエタンおよびペンタフルオロエタンを主成分として含んで成る混合物であってもよい。

【0012】本発明の方法において、炭素数3~8の炭化水素、トリクロロエチレンおよび四塩化炭素から選択される少くとも1種の化合物を抽出剤として使用する場合は、上述のように留出物としてペンタフルオロエタ

ンを主成分として含んで成る、好ましくはペントフルオロエタンの濃度が9.9重量%以上の混合物を得る。この場合、留出物中のペントフルオロエタンのクロロペントフルオロエタンに対する割合が、元の混合物の割合より少なくとも増加していれば、好ましくは100倍以上に増加していれば、より好ましくは100倍以上に増加していれば、缶出物の組成は特に限定されず、クロロペントフルオロエタンおよび抽出剤を主成分として含んで成っても、クロロペントフルオロエタン、ペントフルオロエタンおよび抽出剤を主成分として含んで成る混合物であつてもよい。

【0013】本発明の1つの態様では、混合物は、実質的にHFC-125およびCFC-115から成る2成分系である。また、本発明の別の態様では、得られる缶出物、例えば抽出剤およびペントフルオロエタンを主成分として含んで成る缶出物、またはクロロペントフルオロエタンおよび抽出剤を主成分として含んで成る缶出物を蒸留することにより、ペントフルオロエタンまたはクロロペントフルオロエタンを抽出剤から分離し、それにより抽出剤を回収し、この抽出剤を抽出蒸留工程に供給して再使用してよい。

【0014】本明細書において、抽出蒸留とは、当該分野、特に化学工学分野で一般的に使用されている意味で使用し、蒸留分離が困難な2成分混合物に第3成分を加えることにより、元の2成分系における比揮発度を1から相当隔たらせることにより蒸留分離を容易ならしめることを特徴とする蒸留操作を意味する。

【0015】本発明において、炭素数1~4のアルコール類とは、主鎮となる炭素の数が1~4で少なくとも1以上のヒドロキシル基を有する化合物を意味し、例えば炭素数1~4の脂肪族アルコールのようなアルコール類であり、具体的には、メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール、ペントフルオロプロパノール(C

$\text{F}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{OH}$)、テトラフルオロプロパノール($\text{HC}\text{F}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、エチレングリコール、プロパンジオール、トリフルオロエタノールを挙げることができる。また、本発明において、炭素数3~7のケトン類とは、一般式 $\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$ (R_1 および R_2 は、同じまたは相互に異なる脂肪族炭化水素基)で表されるようなケトン類であり、具体的には、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトンを挙げることができる。本発明において、炭素数2~6のエーテル類とは、一般式 $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$ (R_1 および R_2 は、同じまたは相互に異なる脂肪族炭化水素基)で表されるエーテル類であり、具体的にはジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル等を挙げができる。更に、本発明において、炭素数3~8の炭化水素とは、環状炭化水素および鎖状炭化水素の双方を含み、環状炭化水素とは、少なくとも1つ以上の環状構造を有する炭化水素を意味し、具体的には、環状飽和炭化水素としては、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロプロパン、シクロブタンのような環状飽和炭化水素を挙げることができ、また、環状不飽和炭化水素としては、ベンゼンのような芳香族炭化水素を挙げができる。また、鎖状炭化水素としては、飽和および不飽和炭化水素の双方を含み、具体的にはノルマルオクタン、ノルマルヘキセンなどを挙げができる。これらの混合物として、特に石油エーテルおよび石油ベンジンを使用するのが特に好ましい場合がある。

【0016】発明者らは、HFC-125とCFC-115を含んで成る混合物からHFC-125を抽出蒸留法により分離する方法について、上述の抽出剤について種々の検討を加え、その内の幾つかの抽出剤については以下の表1に示すようなHFC-125とCFC-115の比揮発度の測定結果を得た：

【0017】

表 1

抽出剤	抽出剤比率*)	比揮発度(α)
(1) ジクロロトリフロオロエタン**	0.85	1.2
(2) ジクロロペントフルオロプロパン	0.67	1.2
(3) テトラクロロエチレン	1.33	1.2
(4) ジクロロメタン	2.12	0.9
(5) メタノール	1.60	0.4
(6) エタノール	1.5	0.5
(7) プロパノール	1.2	0.76
(8) ブタノール	1.4	0.86
(9) ペントフルオロプロパノール	1.2	0.88
(10) テトラフルオロプロパノール	1.6	0.65
(11) アセトン	0.5	0.4
(12) シクロヘキサン	1.6	1.7
(13) シクロペンタン	1.5	1.9
(14) トリクロロエチレン	2.0	1.4
(15) 四塩化炭素	1.6	1.5

7

- (16) ノルマルオクタン
 (17) 石油ベンジン
 (18) 石油エーテル
 (19) ジエチルエーテル
 (20) ニトロメタン

1.4	1.8
4.7	2.1
4.0	2.1
1.4	0.7
1.4	0.4

*) 抽出剤比率 = 抽出剤重量 / (HFC-125 + CFC-115) 重量

**) 米国特許第5,087,329号に開示の抽出剤

【0018】上記表1の数値を得るに際しては、密閉容器をほぼ真空まで脱気した後、HFC-125、CFC-115、抽出剤を所定量加えて20℃にて放置し、気液平衡状態とし、その状態の液相部組成、気相部組成を各々ガスフロマトグラフで分析してモル分率を求め、上述の式 $\alpha = (y_1/x_1) / (y_2/x_2)$ により比揮発度 α を算出する測定方法を用いた。

【0019】表1の結果から明らかなように、表1の(5)～(11)ならびに(19)および(20)の化合物に代表される炭素数1～4のアルコール類、炭素数3～7のケトン類、炭素数2～6のエーテル類およびニトロメタンを抽出剤として使用する場合、比揮発度が1より相当小さくなる。また、表1の(12)～(18)の化合物に代表される炭素数3～8の炭化水素、トリクロロエチレンおよび四塩化炭素を抽出剤として使用する場合、比揮発度が1より相当大きくなる。従って、表1の(5)～(20)の化合物を抽出剤として使用して抽出蒸留することによって、少なくともHFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物からHFC-125を分離する場合、従来より遙かに少ない理論段数を*

* 有する蒸留装置により実施できることが予想される。

【0020】尚、一般的に、HFC-125とCFC-115との混合物を蒸留する場合、低い沸点を有するHFC-125が抽出蒸留装置の塔頂部側に濃縮されるのが通常であるが、比揮発度が1より小さい場合、例えば(5)～(11)ならびに(19)および(20)の化合物の1種またはそれ以上を抽出剤として使用する場合、CFC-115が塔頂部に濃縮されることになる。ところが、表1の(12)～(18)の1種またはそれ以上を抽出剤として使用する場合は、比揮発度が逆に1より大きくなるので、通常通り、HFC-125が抽出蒸留装置の塔頂部側に濃縮されることになる。更に、発明者らは、メタノールを抽出剤として使用してHFC-125およびCFC-115から成る混合物を抽出蒸留する場合、HFC-125/CFC-115の混合物組成および抽出剤比率が比揮発度に与える影響について、表1の場合と同様の測定方法を用いた比揮発度の測定によって、より詳細に検討し、以下の表2の結果を得た：

【0021】

表2 (メタノールを抽出剤として使用する場合)

HFC-125/CFC-115 重量比	抽出剤比率*	比揮発度
99.98/0.017	1.5	0.47
99.84/0.164	2.1	0.48
97.8/2.2	3.0	0.26
97.8/2.2	1.6	0.39
97.8/2.2	0.8	0.57
97.8/2.2	0.2	0.77
80.9/19.1	1.2	0.48
38.3/61.7	1.2	0.48

*) 抽出剤比率 = メタノール重量 / (HFC-125 + CFC-115) 重量

【0022】表2の結果から、 α は、いずれの場合も1より相当小さく、種々の抽出剤比率でHFC-125/CFC-115混合物にメタノールを加えることにより、揮発成分としてCFC-115を効率的に分離できること、即ち、HFC-125/CFC-115混合物を抽出蒸留により分離する場合に、メタノールを抽出剤として使用することが好適であることが確認された。

【0023】次に、例えばHFC-125/CFC-115 (モル% / モル%) = 90/10の混合物からHFC-125/CFC-115 (モル% / モル%) = 9.9/0.1まで濃縮したHFC-125を得るために必要な抽出蒸留塔の理論段数について、本発明の分離方

法と、米国特許第5,087,329号に開示されている実施例とを比較してみる。米国特許に開示された方法では、HFC-125/CFC-115 (モル% / モル%) = 99.9/0.1まで濃縮したHFC-125を塔頂留出物として得るために必要な理論段数は約26段となる（尚、この場合、比揮発度 = 1.2として計算した）。これに対して、本発明の方法において抽出剤(12)～(18)のように比揮発度を1より大きくする抽出剤を用いる場合は、必要理論段数は約8段となる（尚、この場合、比揮発度 1.9として計算した）。

【0024】また、本発明の方法において、抽出剤(5)～(11)ならびに(19)および(20)のよ

うに比揮発度を1より小さくする抽出剤を用いる方法では、CFC-115が低沸成分として塔頂部に濃縮されるため、HFC-125/CFC-115(モル%/モル%)=99.9/0.1まで濃縮したHFC-125および抽出剤の混合物を塔底からの缶出物として、また、HFC-125/CFC-115(モル%/モル%)=80/20にまでCFC-115の濃度を高めた混合物を留出物として得ることが、約6段の理論段数で達成できることが判った(尚、この場合、比揮発度=0.4として計算した)。

【0025】上記の比較に使用した必要理論段数(N)は、式

$$\alpha^* = (y_v/x_v) / (x_b/y_b)$$

に基づいて算出した。尚、上式中、

α : 比揮発度

x_b : 塔頂留出物中のHFC-125のモル分率

x_v : 缶出物(スチル)中のHFC-125のモル分率

y_b : 塔頂留出物中のCFC-115のモル分率

y_v : 缶出物(スチル)中のCFC-115のモル分率

である。

【0026】比揮発度を1より小さくする抽出剤を用いる場合は、上述のように、抽出蒸留工程の缶出物は、抽出剤を含んでいるので、最終的にHFC-125を単独で得るには、HFC-125を抽出剤から分離する必要がある。この分離は、HFC-125と抽出剤の沸点差が大きいため、段塔または充填塔を使用する通常の蒸留分離操作で容易に実施できる。従って、抽出蒸留操作およびその後の抽出剤を分離する蒸留操作を組み合わせることにより、少なくともHFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物からHFC-125を効率的に分離することができる。

【0027】比揮発度を1より大きくする抽出剤を用いる場合も、上述のように、抽出蒸留工程の缶出物は、抽出剤を含んでいる。この場合、目的とするHFC-125は、抽出蒸留工程の留出物として得られており、缶出物をどのように処理してもよいが、通常、抽出剤を缶出物から例えば蒸留により回収して、抽出蒸留工程で再使用するのが好ましい。

【0028】尚、分離すべき混合物がHFC-125およびCFC-115以外の第3成分を含む場合には、第3成分の沸点に応じて、HFC-125および/またはCFC-115と挙動を共にする点が異なるに過ぎず、第3成分を含む場合であっても、本発明の抽出剤を使用する抽出蒸留による分離方法を実施してHFC-125をCFC-115から分離することができる。

【0029】更に、抽出蒸留工程における抽出剤の再使用に関して、米国特許第5,087,329号にて開示された抽出剤を使用する場合では、CFC-115は塔底

に濃縮され、又抽出剤も塔底より回収されるため、抽出剤にCFC-115が多量に含まれることになり、再使用に際して、CFC-115を十分に分離除去する必要がある。この場合、CFC-115が僅かでも抽出剤中に残存する場合は、結果的に抽出蒸留塔にCFC-115を加えることになることがあるので、抽出効率が著しく低下して蒸留に必要な理論段数が増加する場合がある。実際、抽出効率を著しく下げずにCFC-115を分離するために蒸留装置に必要な理論段数は、10~20段程度と予測される。この点に関しては、本発明の方法において環状炭化水素を抽出剤として使用する場合も、同様である。

【0030】一方、本発明の方法において抽出剤(5)~(11)ならびに(19)および(20)のように比揮発度を1以下にする抽出剤を使用する方法では、例えば、抽出蒸留工程の缶出物は実質的にCFC-115を含まず、従って、抽出したHFC-125のみを抽出剤から分離するだけでよい。そのため、HFC-125が数%程度抽出剤中に残存していても、それを抽出剤として再使用する場合、抽出効率には殆ど影響が出ない。従って、抽出剤の回収のための蒸留塔に必要な理論段数は、僅か2~5段程度で十分である。この意味において、本発明の方法において、炭素数1~4のアルコール類、炭素数3~7のケトン類、炭素数2~6のエーテル類および二トロメタンから選択される少なくとも1種を抽出剤として使用するのがより好ましい。

【0031】本発明の抽出剤を使用する抽出蒸留方法は、一般的に使用される蒸留装置、例えば棚段塔、充填塔などを使用して実施できる。蒸留装置の種々の条件(例えば、操作温度、操作圧力、還流比、蒸留装置の総段数、仕込み段の位置、抽出剤供給段の位置等)についても特に限定されるものではなく、目的とする分離を達成するために適宜選択することができる。HFC-125およびCFC-115は相当低い沸点を有するため、加圧下で抽出蒸留するのが一般的に好ましく、例えば0~30Kg/cm²-G(ゲージ圧)程度、好ましくは10~20Kg/cm²-Gの操作圧力を採用できる。また、蒸留装置の塔頂部および塔底部の温度は、操作圧力ならびに留出物および缶出物の組成に応じて決まる。凝縮器の温度およびリボイラーの温度を考慮して経済的に蒸留操作するためには、塔頂部の温度は-40~50°C程度、塔底部の温度は-20~70°C程度とするのが好ましい。

【0032】本発明の方法は、回分的にも、あるいは連続的にも、場合により、間欠的に抜き出しおよび/または仕込みを行う半連続的にも実施できるが、抽出剤については、蒸留装置に連続的に供給する必要がある。

【0033】本発明の方法において、抽出蒸留に際して供給する抽出剤(S)の、供給される分離すべき仕込み混合物(F)(従って、HFC-125およびCFC-115)に対する割合(S/F)は、分離の程度に影響

II

を与える。一般的に、この割合は、抽出蒸留処理する混合物のHFC-125/CFC-115の組成および分離されたHFC-125中に残存する許容CFC-115濃度等に応じて適宜選択できる。この際に、抽出蒸留装置の必要理論段数をこの割合と関連させて適当に選択してよい。

【0034】一般的には、この割合は、重量基準で0.1~2.0程度、好ましくは1~1.0程度にすることにより好ましい分離が達成される。例えば、CFC-115(1モル%)およびHFC-125(9.9モル%)から成る混合物を、抽出剤(5)~(11)ならびに(19)および(20)から選択されるものを用いて抽出蒸留し、CFC-115をCFC-115の濃度が1.0モル%(HFC-125が9.0モル%)まで高めて留去し、0.1モル%以下のCFC-115を含むHFC-125(従って、HFC-125が9.9モル%以上)を、抽出剤から分離した後に、最終的に得るには、抽出蒸留における必要理論段数は例えば5~30段、また、抽出剤のHFC-125およびCFC-115から成る混合物に対する重量比は例えば1~1.0倍で十分である。

【0035】次に、添付の図1のフローシートを参照して、抽出剤としてHFC-125とCFC-115の比揮発度を1以下にする抽出剤を用いる場合の例として、メタノールを用いた場合の再使用も含めた本発明の方法を更に詳細に説明する。HFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物2(例えばHFC-125/CFC-115(モル%/モル%)=9.0/1.0)は、例えば加圧(例えば1.5Kg/cm²-G)で操作される抽出蒸留装置1に供給される。蒸留装置1としては理論段数が例えば約10段のものを使い、混合物2の重量の例えば約5倍のメタノール3を蒸留装置1(例えば上から1段目の理論段のトレイ)に供給する。このような条件下で、混合物を例えば上から5段目の理論段のトレイに供給し、還流比を1.0で操作する場合では、塔頂部より例えばHFC-125/CFC-115(モル%/モル%)=1.0/9.0の割合の混合物を留出物4として抜き出すことができる。

【0036】また、塔底より、例えばHFC-125/CFC-115(モル%/モル%)=9.9.9/0.1の割合のメタノールを含む混合物を缶出物5(メタノール濃度8.5%)として抜き出し、これを、例えば加圧(例えば1.2Kg/cm²-G)で操作される蒸留装置9に供給し、塔頂部より実質的にメタノールおよびCFC-115を含まないHFC-125を留出物6として得る。蒸留装置9の塔底部からは実質的にHFC-125を含まないメタノールを缶出物7として回収し、これを抽出蒸留装置1に供給して抽出剤として再使用する。再使用するメタノールは、必要に応じて熱交換器8により加熱または冷却した後に蒸留装置1に供給する。

10

【0037】本発明の方法において、抽出剤を供給する抽出蒸留装置のトレイの位置は、いずれの抽出剤を使用する場合であっても、混合物を供給するトレイの位置より上方に位置するのが好ましい。従って、還流を供給するトレイと同じトレイに抽出剤を供給してもよい。しかしながら、場合により、混合物と同じトレイに抽出剤を供給してもよく、あるいは、混合物を蒸留装置に供給する前に、予め、抽出剤と混合し、その後、蒸留装置に供給してもよい。具体的には、メタノールを抽出剤として使用する場合、より好ましくは、混合物を供給するトレイより理論段数で3~5段程度上方のトレイにメタノールを供給する。このような装置および操作により、CFC-115およびHFC-125を含む混合物から実質的にCFC-115を含まないHFC-125を分離することができる。

20

【0038】次に抽出剤(12)~(18)のように、HFC-125とCFC-115の比揮発度を1より大きくする抽出剤を用いる場合の例としてシクロペンタンを用いた場合の再使用も含めた本発明の方法を、図2のフローシートを参照して更に詳細に説明する。HFC-125およびCFC-115を含んで成る混合物12(例えばHFC-125/CFC-115(モル%/モル%)=9.0/1.0)は例えば加圧(例えば1.5Kg/cm²-G)で操作される抽出蒸留装置11に供給される。蒸留装置11としては理論段数が例えば約20段のものを使い、混合物12の重量の例えば約3倍のシクロペンタン13を蒸留装置11(例えば上から5段目の理想段のトレイ)に供給する。このような条件下で、混合物12を例えば上から13段目の理想段のトレイに供給し、還流比1.0で操作する場合では、塔頂部より例えばHFC-125/CFC-115(モル%/モル%)=9.9.9/0.1の割合の混合物を留出物14として抜き出すことができる。

30

【0039】また、蒸留装置11の塔底より、例えばHFC-125/CFC-115(モル%/モル%)の割合が1.0/9.0であるシクロペンタンを含んで成る混合物を缶出物15(シクロペンタン濃度7.0%)として抜き出し、これを加圧下(例えば1.2Kg/cm²-G)で操作される蒸留装置19に供給し塔頂部より実質的にシクロペンタンを含まないHFC-125/CFC-115(モル%/モル%)=1.0/9.0の割合の混合物を留出物16として抜き出すことができる。蒸留装置19の塔底部からは実質的にHFC-125およびCFC-115を含まないシクロペンタンを缶出物17として回収し、これを抽出蒸留装置11に供給して抽出剤として再使用する。再使用するシクロペンタンは、必要に応じて熱交換器18により加熱または冷却後に蒸留装置11に供給する。シクロペンタンを供給する抽出蒸留装置11のトレイの位置は、上述のように混合物12を供給するトレイの位置より上方に位置するのが好ましく、より好ましくは混

50

13

合物を供給するトレイより理論段数で7~10程度上に位置する。このような装置および操作により、CFC-115およびHFC-125を含む混合物から実質的にCFC-115を含まないHFC-125を分離することができる。

【0040】

【実施例】塔頂部に凝縮器を備えた直径100mm、理論段数10段（実段数15段）の抽出蒸留塔を用いてHFC-125およびCFC-115からなる混合物（HFC-125/CFC-115（重量/重量）=99/10）を操作圧力約7Kg/cm²-G（塔頂）で運転される抽出*

1) を操作圧力約7Kg/cm²-G（塔頂）で運転される抽出*

表 3

	総流量 (Kg/hr)	HFC-125 (重量%)	CFC-115 (重量%)	メタノール (重量%)
(input)				
抽出剤（メタノール）	50			100
HFC-125/CFC-115混合物	10	99	1	
(output)				
留出物	1	8.9	9.9	1.1
缶出物	59	14.9	0.01	85

【0043】蒸留装置の塔底から抜き出したHFC-125およびメタノールならびに少量のCFC-115を含む缶出物を直径80mm、理論段数5段（実段数7段）の別の蒸留装置に仕込み、操作圧力5Kg/cm²-G、還流比10にて蒸留したところ、塔頂よりHFC-125/CFC-115（重量/重量）=99.9/0.1の留出物を、塔底より1重量%のHFC-125を含むメタノールを缶出物として得た。また、缶出物中のCFC-115は、0.01%以下であった。このメタノールは、抽出蒸留の抽出剤として再使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の方法を実施する分離方法の

*蒸留塔により処理した。抽出剤として加えるメタノールは、上から2段目のトレイに供給し、蒸留すべき混合物を38℃で上から5段目のトレイに加えた。

【0041】塔頂留出物として濃縮されたCFC-115（HFC-125を含む）を抜き出した。この蒸留操作において還流比は、200であった。底部よりCFC-115が実質的に含まれていないHFC-125およびメタノールの混合物を45℃にて抜き出した。この場合の物質収支を以下の表3に示す：

10 【0042】

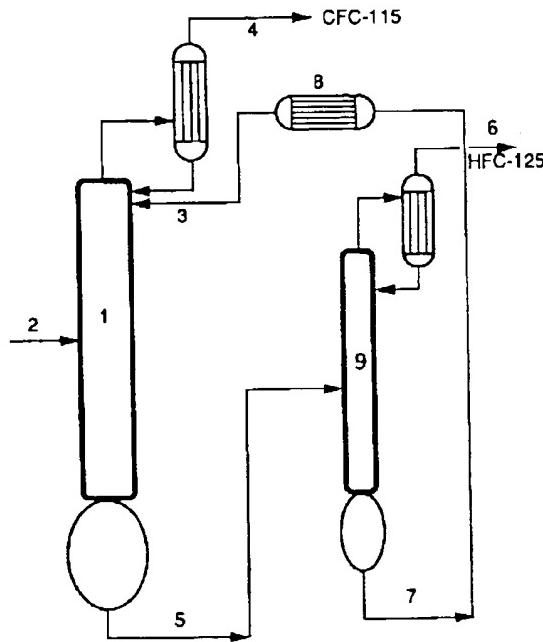
—具体的例のフローシートを示す。

【図2】 図2は、本発明の方法を実施する分離方法のもう1つの具体的例のフローシートを示す。

【符号の説明】

1…抽出蒸留装置、2…HFC-125およびCFC-115を含む混合物、3…抽出剤、4…留出物、5…缶出物、6…留出物、7…缶出物、8…熱交換器、9…HFC-125分離蒸留装置、11…抽出蒸留装置、12…HFC-125およびCFC-115を含む混合物、13…抽出剤、14…留出物、15…缶出物、16…留出物、17…缶出物、18…熱交換器、19…抽出剤回収蒸留装置。

【図1】



【図2】

